

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.10.009

潮湿环境砖石文物本体病害分析及保护技术研究进展

刘远坚¹, 韩绍康², 张程², 仇文岗², 杨阳²

(1. 重庆市文物考古研究院 建筑遗产研究所, 重庆 400013; 2. 重庆大学 土木工程学院, 重庆 400045)

摘要:文中对潮湿环境砖石质文物的保护研究现状、基本特征、病害形成机理和保护方法等方面进行了总结及评述,潮湿环境砖石质文物从预防到修复,再到妥善保存,每一步都涉及到岩土工程、材料科学及微生物工程等多学科交叉,需进一步探索修复材料的优选、检测技术的更新和修复手段的优化等,并对病害分析和保护措施流程规范化,为相关文物工作提供一定的参考。

关键词:砖石文物;病害机理;潮湿环境;微生物加固;文物保护

中图分类号:TU528 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2024)10-120-18

A comprehensive review of the disease analysis and conservation techniques for brick and stone artifacts in humid environments

LIU Yuanjian¹, HAN Shaokang², ZHANG Cheng², ZHANG Wengang², YANG Yang²

(1. Chongqing Cultural Relics and Archaeology Research Institute, Chongqing 400013, P. R. China; 2. School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: This review summarizes and evaluates the current research status, basic characteristics, disease mechanisms, and protection methods of brick and stone artifacts in humid environments. From prevention to restoration, and then to proper preservation, each step of brick and stone artifacts in humid environments involves interdisciplinary fields, such as geotechnical engineering, materials science, and microbiological engineering. Further research is needed in selecting restoration materials, refining detection techniques, optimizing restoration methods, as well as standardizing conservation approaches to guide professionals in cultural heritage preservation.

Keywords: brick and stone artifacts; disease mechanisms; humid environment; microbial reinforcement; cultural relic conservation

中华民族在历史长河中创造了璀璨灿烂的中华文明,留下了众多卓越非凡的传世之作^[1]。这些文物记录着中华民族的历史,是民族宝贵的精神财富。其中,岩土文物占据了相当重要的地位,不少已被列入世界文化遗产^[2]。然而,由于历史原因和保护不善等多种因素的影响,特别是存在于露天潮湿环境中的岩土文物,不仅受降水、气候、地形地貌和人类活动的影响,还会遭受各种次生病害侵扰,亟待加强保护^[3]。岩土文物是指包括砖石质文物与土质文物(土遗址)在内的文物遗存。根据我国公布的重点文物保护单位的类别统计,以

收稿日期:2023-12-30

基金项目:重庆市科研机构绩效激励引导专项(cstc2022jxjl00010)。

Supported by Chongqing scientific research institutions performance incentive and guidance project (cstc2022jxjl00010).

作者简介:刘远坚(1984—),男,副研究员,主要从事建筑遗产保护研究,(E-mail)roy3499@163.com。

通信作者:杨阳,男,博士,(E-mail)yyyoung@cqu.edu.cn。

砖石质材质为主要构成的遗存占据了其中大部分,如图 1 所示。由于砖和石质文物本体材质具有较大的相似性,其数量在各类文物中占据绝对的比例,因此,砖石质文物在文物类别中拥有极其重要的地位。这些砖石质遗存,融合了大自然与人类的生产、生活、社会活动、宗教信仰、风土人情和风俗习惯等,成为人们研究古代人类社会的政治、经济、生产、生活和文化,特别是古代艺术的珍贵实物资料。目前,对于潮湿环境砖石质文物病害成因分析及保护处理缺乏归纳整理,针对潮湿环境砖石质文物保护现状进行深入调研和整理尤为必要^[4]。文中通过收集大量潮湿环境砖石质文物相关资料,整理分析其分类、组成结构、材料性能、病害形成机理、检测分析技术和保护方法等,为相关砖石质文物工作提供参考价值。

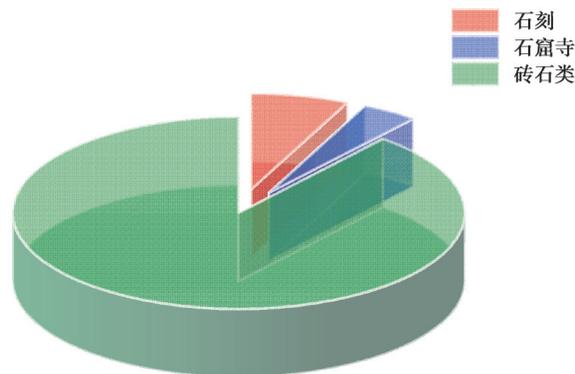


图 1 砖石文物中各类文物所占比例示意图^[5]

Fig. 1 Schematic diagram of the proportion of various types of artifacts among masonry artifacts

1 潮湿环境砖石质文物保护研究现状

1.1 国内潮湿环境砖石质文物保护研究概况

自 1987 年来,我国列入《世界文化遗产名录》的文物就多达 30 余处,相当一部分涉及石质文物,如泰山的石刻和甘肃敦煌石窟、重庆大足石刻、河南洛阳龙门石窟、山西大同云冈石窟,这些都是砖石质文物的典型代表,另外,砖石质文物还有长城、安岳石窟、乐山大佛和北京故宫等。

由于文物长期暴露在外界潮湿环境中,特别是放置在室外的不可移动的石质文物,易受到降雨冲刷、酸雨侵蚀、水溶液侵蚀、生物活动、人为刻画等威胁造成表面劣化。因此,保护修复的关键是将文物表面的松散小颗粒物固定、黏结起来或直接在未破坏时做表面封护预先保护起来。同时,还应保证黏接材料无色透光或选取有色黏接材料后进行做旧处理。而人类最早使用的石质表面防护材料是固体石蜡,到目前为止其应用已有两千多年的历史^[6],石蜡可以提高石质表面的憎水性,但也会减小其透气性,传统无机表面防护材料逐渐发展有锌和铝的硬脂酸盐、硫酸盐、磷酸盐、石灰水等^[7],广泛应用于各项保护修复实践。王彦武^[8]对甘肃典型石窟寺的渗水机制和防治技术开展研究。郑宝祥等^[9]对西安里旧址建筑开展了抢险加固工作。刘晓颖等^[10]选取各种保护材料处理我国北石窟寺表面风化病害。刘帅等^[11]对成都武侯祠博物馆石狮开展了病害调查与保护修复。仇文岗等^[12]对石质遗址的力学强度劣化特征和渗水病害开展了相关研究。张建伟等^[13]对待修复的古建筑砖石裂缝进行处理,使古建筑砖石裂缝完全封闭。

砖石质文物保护科学是文物保护学科的重要分支,目前并没有形成完整的理论体系,尤其是遗址内的石质文物和砖质文物都属于不可移动文物,这些遗存一般体积较大,不能或不易于整体移动,不能像馆藏文物那样,可以收藏于馆内,并轻易移动^[14]。

1.2 国外潮湿环境砖石质文物保护研究概况

世界范围内具有现代意义的科学的文物保护,开始于 19 世纪晚期,起源于石质古建筑的保护^[15],国外使用化学材料加固保护易碎、断裂、塌落的砖石质文物已经有一百多年的历史,而且化学灌浆材料已经在岩石文物的保护中广泛的应用^[16]。意大利国家文物保护中心对罗马的塔拉耶诺圆柱采用近景摄影、超声波、热像仪等多种手段进行探测,对大气有害成分进行测定,并对石质的各种物理、化学性质进行多项检测分析^[17]。

埃及的阿布·辛姆贝尔神庙,由于修建阿斯旺水坝,迫使神庙搬迁后,移升高至安全地带。在联合国教科文组织专家的协助下,采用机械方法把石体雕像及建筑分切成块后搬运,再进行重新安装^[18-19]。狮身人面像(斯芬克斯)严重的风化残破状况经多年环境监测、盐类分析和石质微观研究后,已开展修复保护工作^[20]。希腊雅典卫城的巴特农神庙存在地震、大气污染及前人错误的维修方法造成的危害问题,吸引了许多国家的文物保护专家的关注^[21-22]。印度的海边潮湿石质文物保护工作,在排盐和表面防护材料方面有其独到之处,研究成果还用于埃罗拉及阿旃陀石窟的保护工作^[23-24]。柬埔寨的吴哥窟遗址是举世闻名的石头城,现已有许多国家组织力量进行抢救保护^[25]。

现阶段国内外对于不可移动的潮湿环境砖石质文物的主要研究方向是尽可能保留受损部位历史材料的原状,使用聚合物以稀溶液的形式渗入砖体内部的孔隙或渗入由于风化引起的文物损坏部位进行修补。

目前,对于防止潮湿环境砖石文物防风化材料的筛选和研制改性是国内外该领域的热点,试图研制出一种新的环保型石质文物防风化剂;同时,模拟生物矿化中无机物在有机物调制下形成过程的合成技术即仿生合成,也是国内外的重要研究方向。

2 潮湿环境砖石质文物的基本特征

2.1 潮湿环境砖石质文物分类

砖在建筑材料中起着十分重要的作用。中国古代用砖作为建筑材料的建筑大致分为2类,即单体建筑和附属建筑及制品,包括城墙、砖塔、砖墓葬和砖井等;还有一大类是砖作为建筑物中的构件和部位,包括台基、柱础、栏杆、台阶和地砖等。其中,广州南越国宫署遗址的砖质文物就包含了大量的砖井、台基和地砖等砖质建筑和构件^[26-27],如图2所示。

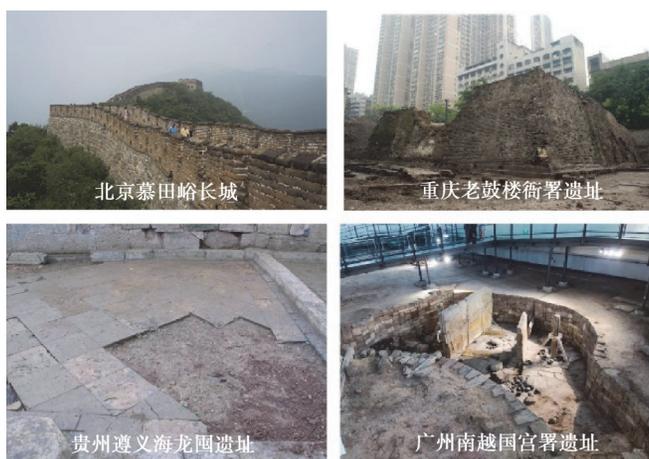


图2 典型砖质文物遗址

Figure 2 Typical brick artifact sites

石质文物是指一切以天然石头为原料加工的制品类文物,如图3所示。基本上分3大类^[28],即石质艺术品类文物、石质建筑类文物和石质用具及工具类文物,如表1所示。

表1 石质文物分类

Table 1 Classification of stone artifact

分类	典型文物名称
石质艺术品类文物	石窟寺、摩崖造像、石雕、石刻和石碑
石质建筑类文物	石质文物建筑中的石桥、石塔、石牌坊、石陵墓、石地板、石柱、石柱础等
石质用具及工具类文物	石刀、石斧、石槽、石盆、石碗、石钵、石头枕和石棺等生活用品和丧葬用品

由此可见,从古至今,潮湿环境砖和石质文物由于本体材质类似,根据不同用途进行分类,而不根据原材料的种类、颜色进行分类。



图 3 典型石质文物遗址

Figure 3 Typical stone artifact sites

2.2 潮湿环境砖石质文物的组成成分

一般而言,文物建筑石材基本都是从天然岩石中开采而得的毛料或经加工成型的石材。一般天然石材可分为沉积岩、变质岩和岩浆岩 3 种^[29],这三类岩石形成的地质条件不同,抵抗风化的能力也不同。同时,不同类型岩石因其矿物组成、结构、构造、裂隙发育程度不同,导致其抗风化能力也不同^[30-31]。砂质黏土或砂土是砖的常见原料。制砖的一般过程是先将泥土用水调和,制成泥坯,然后放入土窑中于 1 000 °C 左右的高温下进行烧制。高温使泥坯内部颗粒通过熔融的硅酸盐黏结在一起,大大增强了其硬度,进而形成砖。还可以加入添加剂、增强材料和填料等,提高砖的强度和耐久性。因此,不同原料石材和不同环境条件下形成的石质文物抗风化能力和强度各不相同,需要对软弱石质文物进一步修复和评估。

由此可见,砖质文物作为一个非天然产物,通过选取不同的原材料、添加剂和制作工艺,可生产不同类型、不同性能的砖质文物,由于砖质文物的多样性和复杂性,文物修复和评估具有一定的困难。

2.3 潮湿环境砖石质文物的性能

潮湿环境下砖质材料和石质材料的性能有许多相似之处,而砖质与石质的最大区别就在于,石质是天然形成的产物,孔隙分布一般比较均匀,而砖是由加工成型,孔隙分布不均匀现象较为突出,内部存在许多较大的孔隙。

2.3.1 物理性能

烧制砖和石材都是直接采自天然的建筑材料,尽管组成成分不同,物理性能可能会有很大的差别,但共同的物理性能主要包括耐火性、膨胀收缩性、耐冻融性、可加工性很强等。

1)耐火性:2 种材料对于恶劣气候均有较强的耐火性,在高温条件下保持结构完整性和性能稳定性,不需要频繁的维护,所以可保存上千年,成为古代文化和艺术的见证。

2)膨胀收缩性:材料受热后再冷却不能恢复至原来的体积,而保留一部分成为永久性膨胀^[32]。由于 2 种材料内部均存在缝隙,当砌块被浸润,缝隙中的水分在低温的情况下将结冰膨胀,这种冻融循环可能导致其破坏。

3)耐冻融性:在潮湿状态下,能够抵抗冻融而不发生显著破坏的性能。石材的耐冻融性要强于砖,砖自身的耐冻融性差,故在靠近水源的地方需要进行防水防潮的处理。

4)可加工性:2 种材料都可以通过人工加工形成,如砖雕构件的砖石文物,以及石碑、石佛、石窟寺等。

由于砖石材料具有不同的物理性能,在潮湿环境的气候条件下会导致材料物理性能的劣化,进一步降低砖石材料的结构完整性和性能稳定性,需工作人员进行病害查明及修复。

2.3.2 化学性能

石材具有一定的化学耐久性,不过即使是硬度最大的花岗石,其组织中仍然有小孔。石质文物裸露于大气中,会发生水化、溶解、酸化、还原以及碳酸盐等化学作用的侵蚀^[33-35],对石质材料产生一定的损害。砖材具有一定的化学惰性、吸湿性和酸碱抗性,但也会发生水分侵入内部的小孔而造成冻融循环的破坏和腐蚀破坏,如图4所示。

总体而言,2种材料的化学性能均比较稳定。文物的历史信息 and 艺术价值往往都依托或依附于材料表层,如果表层被破坏就会直接影响其历史价值。

2.3.3 力学性能

砖石材料的力学性能包括抗压强度、抗拉强度、抗剪强度、弯曲强度等方面。通常砖和石都具有密度大、坚硬、抗压性较好的特点,一般都能承受诸多外力的破坏,如重力、风力、磨损、荷重等。但是砖石质文物都是脆性材料,一般情况下抗压不抗拉,通过大量力学试验进行测试,以力学性能指标多维度衡量砖石材料的性能,为砖石质文物修复评估提供参考。



图4 铭文砖

Figure 4 inscription brick

3 潮湿环境砖石质文物病害形成机理

砖石质文物长期在露天潮湿环境下,其表面易遭受风化作用侵蚀,造成侵蚀的原因包括内因和外因,需要对其病害进行勘察、分析及评价,如图5所示。

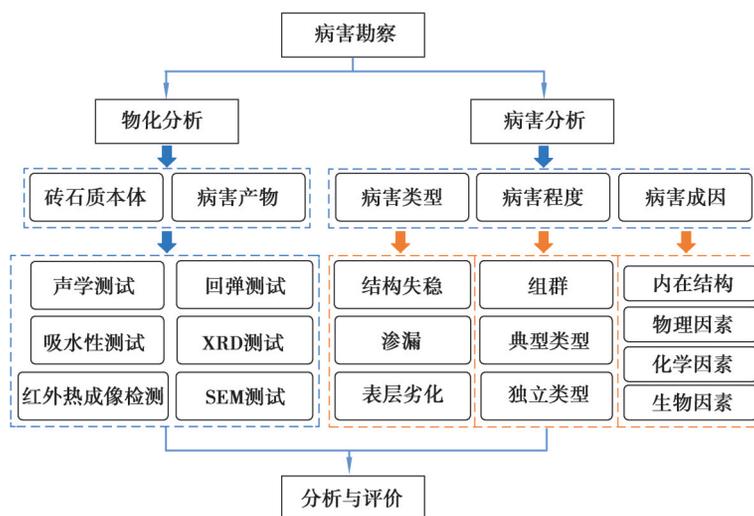


图5 病害分析流程图

Fig. 5 Disease analysis flowchart

3.1 内因

对于石质文物而言,构成岩石的基本单位是矿物,成岩的矿物主要有硅酸岩类、碳酸岩类、硫酸岩类、磷酸岩类和硝酸岩类等。岩石主要由岩石颗粒和胶结物构成的,岩石颗粒与胶结物之间并非都十分紧密,而是有很多孔隙存在^[36]。原来胶结紧密的岩石由于胶结物的不稳定性,经过腐蚀逐渐损失减少,导致产生较大的孔隙。这种孔隙是岩石风化的主要因素,通常由于水和其他有害物质的侵入使岩石酥松而崩解^[37-38]。

对于砖质文物而言,由于砖的主要矿物成分为黏土质矿物。这些矿物成分在吸水潮湿或受热时,微观膨胀程度不同,会产生变形应力,从而导致砖质发生收缩或崩裂^[39]。同时,不同的矿物组成,再加上不同的烧制

工艺,砖的孔隙结构也有很大差异^[40]。孔隙率较大的砖质文物更容易被水分和盐分等有害物质侵蚀,从而出现类似石质文物的疏松崩解^[41-42]。

3.2 外因

影响潮湿环境砖石质文物风化的外因主要包括水岩相互作用、热力作用、风力剥蚀、生物因素和环境因素等^[43-44]。

3.2.1 物理因素

通常情况下,影响潮湿环境砖石质文物产生病害形成的物理因素包括冻融和冰劈作用、热力作用和风力剥蚀等,不同作用条件下产生的病害机理也不同,造成的损伤现象也不同,如图 6 所示。



图 6 典型物理因素产生砖石文物病害

Fig. 6 Typical physical factors producing masonry artifact diseases

1) 冻融和冰劈作用

浸入砖石孔隙中的水结冰时体积膨胀 9.1%,产生的强大压力可达 200 MPa,达到了花岗岩抗压强度的 40 倍,从而扩大原有孔隙,在砖石质文物表面产生微裂隙。冰融化成水后,水填充微裂隙,并继续向砖石质文物内部浸入。如此反复冻融,冰就像楔子一样使砖石质文物出现了由小到大的裂纹及表面剥落块^[45-46]。

2) 热力作用

砖石是热的不良导体,受环境温度的影响很大,由于昼夜温差导致砖石内外形成温差,这种内外的胀缩差异致使砖石因应力作用而受到破坏^[47]。砖石内部包含各种杂质,其热物理性能与纯物质存在差异。平均导热率、平均比热和热膨胀系数的差异,会在砖石的夹层之间产生较大的应力,这就是造成砖石质文物顺层理裂纹和劈裂的一个重要因素。

3) 风力剥蚀

风力剥蚀是对砖石质文物产生破坏的一个重要因素。风力可使砖石质文物表层已经疏松的颗粒剥落,暴露出新的表面,使风化作用向深层发展。此外,风力也是水向砖石内部更深方向渗透的动力。风雨交加,会共同腐蚀文物,导致更严重的破坏^[48]。

3.2.2 化学因素

除了物理因素外,影响潮湿环境砖石质文物产生病害形成的化学因素还包括液态水的溶解作用、水化作用和污染气体腐蚀等。通过一系列与本体材料的反应来改变砖石材料的结构完整性,典型现象如图 7 所示。

1) 液态水的溶解作用

由于水是强极性溶剂,能与极性型和离子型分子相互吸引,而大部分砖石矿物都是离子型化合物,因此,都能溶于水,作用的结果是砖石中易溶矿物(胶结物)被溶解而随水流失,难溶物质则残留于原处,导致砖石的孔隙率增大,降低了砖石颗粒之间的黏结力,也降低了砖石的力学强度,导致更易风化^[49-51]。

2) 水化作用

矿物水化后体积膨胀对周围其他矿物颗粒产生压力,同时形成的新矿物硬度一般较原矿物低,导致砖石

抵抗风化的能力减弱^[52-54]。部分矿物进行水化作用时,随着外界空气温湿度的变化而频繁吸水、失水,造成矿物体积频繁膨胀收缩,最后导致砖石疏松瓦解。例如,石膏破坏砖石质文物使其脱落^[55-57],砖石质文物表层的水化作用最大^[58]。

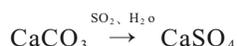


图7 典型化学因素产生砖石文物病害

Fig. 7 Typical chemical factors producing masonry artifact diseases

3) 污染气体腐蚀

大气中含有 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 等多种对砖石质文物有害的气体,与水都可生成相应的酸,并且大多数矿物在一定温度下,在酸的热液中都是容易被腐蚀的^[59]。碳酸盐岩是很容易被腐蚀的岩类^[60-62], SO_2 对砖石的侵蚀很严重,特别是对碳酸盐岩。其化学反应如图8所示,腐蚀机理表示为



硫酸钙比碳酸钙的溶解度大,石膏与硬石膏之间的相互转变发生体积变化,很容易导致矿质流失和表面粉化。同时, CO_2 可以使石灰岩转变成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,碳酸氢钙的溶解度(16.60/100g 纯水)比碳酸钙的溶解度(0.003/100g 纯水)大得多, CO_2 也可以使坚硬的钾长石转变成白云母和疏松的二氧化硅,易溶的碳酸钾会被流失掉^[63]。氮氧化合物也对大理石、方解石、汉白玉等存在腐蚀作用^[64]。

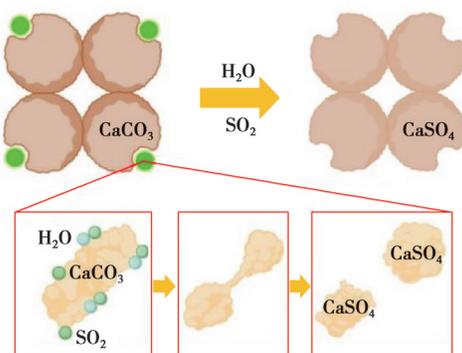


图8 化学反应示意图

Fig. 8 Schematic diagram of chemical reaction

3.2.3 生物因素

生物也是造成潮湿环境砖石质文物侵蚀的重要因素之一^[65],尽管生物对砖石质文物的破坏作用缓慢,但是累积效果不可轻视,据初步估计有20%~30%的砖石表层腐蚀是生物作用的结果。生物对砖石质文物的破坏,外在表现是污染,即砖石质文物表层的雕刻文饰、铭文等文化特征变得模糊不清^[66],如图9所示。内在破坏是植物的根系,微生物的菌丝穿透砖石质文物导致裂缝,以及它们的分泌物(酸)腐蚀矿物引起砖石质文物变质^[67]。



图 9 石材表面生长微生物

Fig. 9 Microbial growth on stone surface

对潮湿环境砖石质文物造成破坏的常见生物主要有 2 大类:

1) 微生物:即细菌、真菌、藻类及地衣等,如图 10 所示。

2) 较高级生物包括藓类、植物、昆虫及哺乳动物等,如图 11 所示。例如,乾陵的无字碑遭受了较严重的微生物破坏^[68]。地衣使无字碑表面出现大量的侵蚀坑及侵蚀窝,布满了芝麻状的蚀坑群。在微观结构上产生瘤突、显微裂隙和网络状构造,这些症状促进风化进程,直接威胁砖石的保存。



图 10 柱础表面滋生霉菌

Fig. 10 Mold growth on column base surface



图 11 墙面生长植物

Fig. 11 Growing plants on the wall

3.2.4 社会因素

与土质文物相似,社会因素对潮湿环境砖石质文物的破坏主要体现为战争、环境污染、拆除或维修不当、保护不当等直接或间接的损毁文物等行为,如图 12 所示。

综上所述,潮湿环境砖石质文物的病害形成机理主要分为内因和外因,外因包括物理因素、化学因素、生物因素和社会因素。不同原因形成病害的机理不同,处理保护方式自然也不同,需要从业人员因地制宜地开展相关的管理及保护修复工作。

4 潮湿环境砖石质文物的保护方法

4.1 潮湿环境砖石质文物的保护措施

潮湿环境下砖石质文物的保护措施主要包括:清洗文物、加固保护、文物防护 3 个环节^[69],其保护流程如图 13 所示。

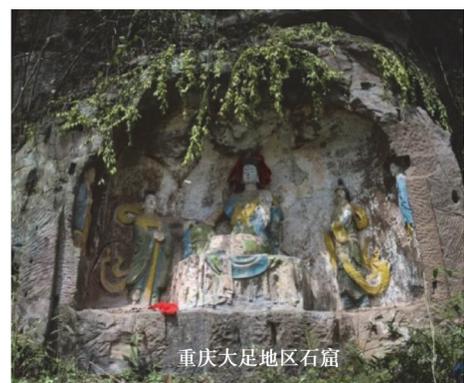


图 12 人为涂刷

Fig. 12 Artificial Painting

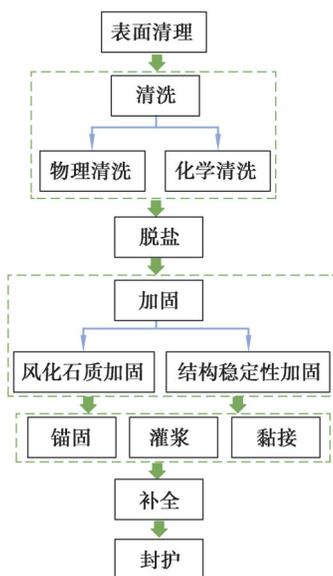


图13 病害处理保护流程图

Fig. 13 Disease Control and Protection Flowchart

4.1.1 清洗文物

潮湿环境砖石质文物的清洗对象是砖石表面的一切有害物质,包括微生物、杂草、可溶盐、难溶性硬壳、灰尘烟垢等^[70]。

1) 干洗法:包括机械清洗法、超声波清洗法和激光技术清洗法。机械清洗法要求文物保存较好,质地比较坚硬,对黑色结垢和石灰质非常有效;超声波清洗法适合较小的、保存较好的砖石质文物;激光技术清洗法是一种比较理想的清洗方法,可以清洗表面严重损害的砖石,或者经过合成树脂预防处理,以及用其他加固和保护材料处理的表面^[71-72]。

2) 湿洗法:包括水清洗法和化学清洗法。其中,水清洗法对清除砖石质文物中的可溶盐很有效。常用的水清洗法包括水浸泡法、水蒸气清洗法、雾化水淋洗法和去离子水吸附脱盐法。常用的化学清洗法包括离子交换树脂清洗法和胶黏性糊状物清洗法^[73]。

以上不同的清洗方法,根据不同的清洗目的需要不同的适用条件,选择适当的清洗方法,为后面的加固修复做好前期准备。

4.1.2 加固保护

加固保护的目的是提高风化砖石质文物的强度。其基本原理是通过加固剂渗透到砖石质文物中替代由于风化引起损伤的天然胶结物。加固主要针对的是已风化的、存在解体危险、砂化的多孔文物。加固材料主要可分为有机材料、无机材料、胶黏剂和近年新兴的微生物加固材料。

1) 无机加固和有机加固

常用的无机类加固材料有石灰水和氢氧化钡。其加固作用是通过氢氧化钙(氢氧化钡)与二氧化碳化学反应所形成的碳酸钙(钡)留在砖石内部的孔隙中^[74]。与无机加固材料相比,有机加固材料更易受环境影响而老化,主要是氧、臭氧、水、紫外线及红外辐射使有机材料产生物理或化学变化。但如果加固材料在砖石质内的孔隙中,以上因素的影响就会受到限制。有机材料的另外一个缺点就是热膨胀系数高于砖石,但其具有比较好的黏接性和柔韧性,具有良好的抗应力特性。另一方面,有机加固材料不易渗透,主要是由于有机加固剂的分子长链和极好的黏性导致。为了解决这一问题,有人使用预聚合物和单体^[75]。

① 环氧树脂类

由于环氧树脂在固化时无副产物、无气泡、体积收缩小不变形,而且能渗入多孔材料的内部形成网状结构,且有良好的耐久性、黏性及机械性能,可作为一种新型的改性环氧树脂材料^[74]。缺点是渗透性稍差,不透气,受UV光照射颜色变黄等。

②丙烯酸树脂类

聚甲基丙烯酸甲酯称为有机玻璃,能防止文物的风化及户外紫外光照射,如 Paraloid B72,是一种白色玻璃状结构,能溶于多种有机溶剂,是溶剂挥发后成膜而起到加固作用的典型代表。其最大的缺点是形成的膜非常脆,既不抵抗碱性的侵蚀,又不抵抗 UV 光的照射,颜色也会变深,人们尝试对丙烯酸进行改性,例如,研制环氧丙烯酸、含硅丙烯酸等^[74-75]。

③有机硅类

有机硅类加固剂主要有硅酸乙酯、硅氧烷和硅酸盐等。不仅具有较好的耐高低温性能、电绝缘性、化学稳定性和耐老化功能。在文物保护上应用的有机硅材料,具有黏度小、渗透性好,固化后砖石质不变色、不反光、无油污感,并赋予风化砖石质文物一定的强度,憎水性优良,透气性好等特点^[74-76]。

2)传统锚固灌浆工艺

传统的锚固灌浆工序为:清理裂隙→裂隙断面渗透加固→钻锚孔→清理锚孔→制作锚杆→配置锚孔灌浆材料→埋植锚杆并灌浆→裂隙口边缘涂脱膜剂→裂隙作临时封口处理,预留灌浆口→锚孔内浆液干燥后裂隙检漏→配置裂隙灌浆材料→设置灌浆机压力→灌浆机常压或加压灌注灌浆材料→去除封堵材料→局部修补→协色→质量检验。注意事项如下:

①注浆前彻底清理裂隙中的虚土和杂物,保证其干净干燥。

②先用无机矿物聚合物浆液对裂隙缝内壁进行喷洒渗透加固。

③对于宽度较大没有填充物的裂隙,须先用与周围崖体岩土体一致或近似的土块充填;若裂缝较窄小,可适当增大水灰比以减小浆液黏度,增大可注性。

④埋管:顺着裂隙的走势埋设塑胶注浆管,注意防止裂隙中的土块碎渣堵塞注浆管口。

⑤检漏:用压力向裂隙中送风,除送风的注浆口外,其他注浆口都要暂时堵塞;在可能有渗漏的地方涂刷肥皂水,如有气泡产生,即表明有漏气存在;也可以通过注浆管注入有色气体,借此观察是否漏气。检查后如有漏气点,需要重新封缝,如此反复进行直至密封完好。

⑥裂隙封闭检查完成后,先灌入适量的无机矿物聚合物浆液,渗透加固裂隙中充填的土块体和裂缝内壁。

⑦注浆:注浆体应边拌制边使用;按自下而上的次序,将泥浆泵の出浆管和已埋入裂隙中的注浆管连接,然后慢慢注入适量浆液,一次性注浆量不宜过大,按照实际情况进行注浆,一般采用不同裂隙间隔注浆法,防止注浆过量导致其他问题出现。

⑧根据局部加固对象和部位调节浆材配比,使其达到最适宜状态,保证灌浆密实和最好的黏结效果。

⑨注浆填充完成并达到胶凝固化状态后,切割露出崖面的塑料注浆管,填充注浆孔口,并采用无机矿物聚合物材料拌合原崖体土体粉末进行涂抹平整作旧,使之与周围环境协调一致,保持本体原貌。

⑩检查和后期处理:灌浆完成后,需要对裂隙面做细致的检查,确保没有浆液外漏而造成污染。

3)胶黏剂

常用的胶黏剂包括传统胶黏剂、传统灰浆、环氧树脂、硝酸纤维素和现代的有机胶黏材料^[77]。

①传统胶黏剂:如动物胶(骨胶、虫胶)、植物胶(树胶)和矿物胶(沥青、石蜡)。这些传统胶黏剂对小件砖石质文物起到临时黏接作用,却不能提供足够的强度和耐久度。

②灰浆(石灰浆):其收缩度小、不含可溶盐、强度合适,适合砖石质文物修复使用。石灰可以与胶黏剂、石(砖)粉和沙粒混合制成灰浆,用于砖石质文物表面细小裂隙修复。

③环氧树脂:黏接力强、收缩率低、内聚力大、操作性能优良、低蠕变性、高韧性、稳定性高和易改性,但是固化剂多数都有毒、不可逆性操作。

④硝酸纤维素:具有可逆性、溶于丙酮,一般用于黏接脆弱表面和馆藏砖石质文物。

⑤丙烯酸酯类及其共聚物:易溶解、透明而具有弹性、黏接性能良好和形状易于纠正。通常用有机玻璃,即聚甲基丙烯酸甲酯,溶于三氯甲烷或丙酮,适用于小型砖石质文物造像。

⑥聚醋酸乙烯酯:热塑性树脂,溶于许多溶剂。稳定性好、耐热老化、黏接力强、黏合强度高和可自由调

节黏度。

总之,不同胶黏剂的选择,需要考虑工期、可行性、耐久性、韧性和强度恢复等问题,对于不同砖石质文物也需要因地制宜的合理选择。

4)微生物加固

近年来,随着微生物岩土加固技术的不断兴起,学者将微生物岩土加固技术应用到了石质文物保护领域。刘汉龙等^[78-79]提出了微生物加固补配修复方法,用于加固大足石刻残缺佛指试样和修复破碎陶器。杨钻等^[80]利用微生物技术成功修复加固了裂化的古建筑砖石砌体。谭谦等^[81]采用巴氏芽孢八叠球菌进行了汉白玉石块与汉白玉石梁的修复试验。刘强^[82]也利用自然微生物覆膜保护了野外石质建筑。修复手段主要有灌浆法、喷涂法、浸泡法和涂抹法。Zhu等^[83]采用混合液(尿素—硝酸钙培养基+菌体)进行了石质材料表面覆膜试验。张文静^[84]认为喷涂法较浸泡法诱导产生碳酸钙,其操作方便且效果更好。Liu等^[85]采用了将脲酶或菌液连同反应形成的矿物沉淀物提取并注入到古建筑砖石裂缝中的方法。杨阳等^[86]通过开展宏观和微观实验,进一步对此类石质文物的理化性质进行研究。目前常见的加固材料包括无机类、有机类和微生物。不同加固材料各有优劣,需要在充分了解潮湿环境砖石质文物损伤机理的基础上,选择加固材料,不能盲目选择单一材料进行加固。

综上所述,微生物加固技术已引起学者的关注,从加固对象、微生物种类和加固形式,再到加固效果,从理论研究逐步转为实践应用,由定性分析深化到定量评估。

4.1.3 文物防护

1)防风化材料

潮湿环境下砖石质文物由于长期受物理、化学和微生物等因素的作用,引起开裂、崩塌,特别是表面的腐蚀,造成纹饰和文字的破损,是砖石质文物破损最主要的原因。

①固体石蜡

固体石蜡是最早使用的砖石表面防护剂之一,石蜡用于减缓砖石质风化已有两千余年的历史^[87],优点是有效增加砖石质的憎水性,隔离水分和有害物质,缺点是不透气,容易吸附灰尘,不耐脏。由于黏度大,难以渗入砖石质内部形成耐久性保护。公元前一世纪就有用蜡修复被风化的建筑物砖石质的记录,如在1857-1859年间,英国人将石蜡溶解在松节油之中来修复Wsetminster教堂的砖石质外墙^[88]。

②无机砖石质防护剂

无机砖石质防护剂在十九世纪前也曾广泛使用,例如,用石灰水来保护和加固石灰石^[89],用锌和铝的硬酯酸盐、硫酸盐或磷酸盐来形成保护层,以及用硅溶胶之类来保护和加固砂岩等。大多数无机防护剂是利用溶液中的盐分在砖石质的孔隙中凝结或与砖石质发生化学反应,堵塞砖石质微孔隙以产生阻挡层或替代层。现代实验表明,当产物的结构和性质与砖石质的微孔隙相容时,这种防护有一定效果,但在实际应用中,这种相容性很少有人考虑。许多事例表明,由于可溶性盐形成的结晶膨胀,无机防护剂的使用反而加剧了砖石质的风化。

③现代有机化合物表面防护剂

现代有机化合物表面防护剂有2大类^[90],分别是小分子类和聚合物类,其中小分子类包括硅酸脂、硅氧烷等,聚合物类包括丙烯酸树脂、有机硅树脂、有机氟树脂等。由于其较好的黏接性、防水性、抗碱性,以及其单体或预聚体良好的渗透性,已被广泛应用于砖石质文物的封护和加固。其中,环氧树脂曾用于许多项目,如日本桂离宫和法隆寺的修复。普通环氧类树脂的缺点是耐候性较差,在紫外线的照射下易变色。相对而言,丙烯酸树脂的耐候性、透明性较好,可以在常温下聚合,经常被用来防护和加固混凝土和砖石质工程,缺点是不耐水,溶液的黏度较大。在有机聚合物中,有机硅树脂的渗透性和耐候性相对较好,经过其处理的砖石,憎水性大大增强,同时一些有机硅聚合物还具有一定的呼吸功能,允许气体通过而减小了内外应力差。有机硅防护剂已用于许多砖石质建筑的防护,特别是古建筑、纪念碑和雕塑的表面防护。另外,有机氟聚合物也由于其较好的耐候性和憎水性受到了砖石质保护者的关注。

2) 保存环境要求

一切物质,包括砖石质文物,都是趋向于与环境状态(温度和相对湿度等)相平衡。如果环境中某一参数,或多个参数发生变化,那么砖石质文物的状况(如化学组分和含水量等)也会发生变化,逐渐达到新的平衡,这些变化会使砖石质文物损坏。环境变化越快,文物损坏也越快^[89]。可以通过改善环境条件,延缓其变化过程。最主要的手段就是控制适宜的温度和湿度。砖石质文物储藏和展览环境的好坏,直接关系到其能否长期保存。过于潮湿的环境易于滋生和繁殖细菌、霉菌,对砖石质文物保存不利。若温度升高,则会加速化学反应速度,使水分蒸发,易使文物本体干裂造成破损。

因此,潮湿环境砖石质文物不仅依托后期的修复处理,长期的维护和预防同样具有重要的意义。合理的清洗方式、加固材料的选择、合适的黏接技术、有效的防风化技术和适宜的保存方式,每一步都是潮湿环境砖石质文物保护不可或缺的一环。

4.2 潮湿环境砖石质文物常用检测技术

为了进一步研究潮湿环境砖石质文物的病害机理,已经研发了多种设备来探究砖石质文物的物化成分、微观结构、宏观结构和力学分析等,如表 2 所示。

表 2 砖石质文物病害诊断仪器及用途

Table 2 Diagnostic instruments for masonry artifacts and their uses

设备名称	用途
扫描电子显微镜(SEM)	材料微观结构、元素分析
气相色谱-质谱连用仪(GC/MS)	有机物及溶剂分析
分光测色计	成分分析
X 射线衍射仪(XRD)	晶体结构,成分分析
X 射线荧光分析(XRF)	金属元素成分分析
原子吸收仪(AAS)	有机物及无机物成分分析
中低能量 X 光探伤仪(IR)	宏观结构分析
超声波探测仪	探伤分析
岩相显微镜	颜料、矿物结构分析
内窥镜	探伤分析
环境气候检测仪	气候检测

1) 偏光显微技术和反射光显微技术

对于石质文物的定名,通过制备岩石薄片,进行显微观察,对岩石的物质成分、结构构造进行分析,从而为岩石矿物进行定名。根据岩石的本体材质,有助于推断砖石质文物的风化历程,为本体保护的材料选择提供依据^[91-92]。

2) X 射线荧光光谱分析法

砖石质文物在受到外界侵蚀,如雨水冲刷的同时,部分化学成分会溶出、减少。对砖石质文物的新鲜本体和风化层进行化学成分与含量的对比分析,所得数据用于砖石质风化原因的判断,可为防风化处理提供科学依据^[93]。

3) X 射线衍射光谱分析法

砖石是矿物,不同的砖石质文物晶相结构不同,受到风化侵蚀的砖石质文物,其矿物晶相也会发生改变。对砖石的晶相进行分析,有助于判断砖石质文物抗风化能力,也可对砖石质文物可能出现的风化情况进行预防处理^[94]。

4) 电子扫描显微镜法

通过对风化砖石质文物的表面形貌进行观察分析,可以了解砖石质文物的粉化、酥碱程度等,从而判断砖石质文物的表面风化程度^[94-95]。

5) 电法勘探技术

对于外观看不到的裂隙走向,可以根据断裂力学和岩石力学的理论,建立力学计算模型,利用现代先进的仪器设备和电子计算机,对砖石质文物进行力学分析^[96]。

6) 超声波无损探伤

测量振源与接收器之间的超声波波速,可以了解砖石质文物内部结构及强度变化。裂隙的存在可使超声波信号衰弱甚至消失,采用波频分析,可探测砖石的裂隙情况,从而对砖石风化情况做出准确评价。通过比较岩土处理前后超声波波速及频率变化,可评价保护处理的效果^[97-98]。

7) 红外热成像法

通过对砖石进行红外热成像观察,可知内部的空鼓面积以及裂隙走向。空鼓和裂隙区域由于介质与致密的本体不同,导热效果不同,在红外热成像上显示的温度就不一样。通过比较灌浆前后的红外热成像图,可以评估灌浆填充的效果^[99-100]。

5 结 论

文中对国内外潮湿环境砖石质文物保护研究现状、潮湿环境砖石质文物的基本特征、潮湿环境砖石质文物病害形成机理和常用砖石质文物的保护方法进行详细介绍,并对目前开展的相关研究进行总结和评述。

文物保护的责任意义重大,牵涉到考古学、历史学、材料科学、岩土工程和微生物工程等多学科交叉应用,其保护修复过程复杂多变,涵盖大量的不确定性。对于潮湿环境砖石质文物保护而言,修复过程中会产生多余的副产物污染环境、无法根治环境带来的细菌滋生和修复材料与原生材料的结合性等一系列问题,需进一步探索修复材料的优选、检测技术的更新和修复技术的优化等问题,同时对病害分析和保护措施流程规范化。考虑新型的微生物修复材料,以绿色环保为宗旨,尽可能复原潮湿环境砖石质文物真实原貌,为潮湿环境文物保护修复材料的更新迭代提供新的思路。

总体而言,潮湿环境砖石质文物保护仍需要多学科支撑,在每一个环节做到因地制宜。从预防到修复,再到妥善保存,每一步都需要业内工作人员的团结合作、追求创新,共同守护蕴含中华文化的珍贵遗产。

参考文献

- [1] 沈阳. 中国世界文化遗产保护管理规划发展历程及未来趋势[J]. 中国文化遗产, 2022(5): 23-29.
Shen Y. The development process and future trend of China plan for protecting and managing world cultural heritage[J]. China Cultural Heritage, 2022(5): 23-29.(in Chinese)
- [2] Xiao B, Ning L, Lin Z, Wang S, et al. The Impact of air pollution on the protection of world cultural heritage in China. Int. J. Environ. Res. Public Health 2022, 19, 10226. <https://doi.org/10.3390/ijerph191610226>
- [3] 王逢睿, 肖碧. 论岩土文物遗址保护工程的动态安全保障[J]. 土木工程学报, 2010, 43(9): 131-137.
Wang F R, Xiao B. Study on dynamic safety warranty of conservation projects for geotechnical heritage sites[J]. China Civil Engineering Journal, 2010, 43(9): 131-137.(in Chinese)
- [4] Yang X J, Wang J M, Zhu C, et al. Effect of water on long-term strength of column rocks based on creep behavior in Yungang Grottoes, China[J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2019, 37(1): 173-183.
- [5] 冯楠. 潮湿环境下砖石类文物风化机理与保护方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
Feng N. Study on deterioration mechanism and the conservation of typical brick and stone cultural heritage in moisture circumstances[D]. Changchun: Jilin University, 2011. (in Chinese)
- [6] Price C A. Stone: decay and preservation [J]. Chemistry in Britain, 1975, 11(10): 350-372.
- [7] Laurie A, Clerk R. The preservation of decaying stone [J]. Journal of the society of chemical industry, 1978, 37(9): 137-41.
- [8] 王彦武. 甘肃典型石窟渗水机制与防治技术研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
Wang Y W. Study on seepage mechanism and prevention technology of typical grottoes in Gansu Province[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2023. (in Chinese)
- [9] 郑宝祥, 高维, 宋哲, 等. 文物保护类建筑抢险加固工程设计的实践探究: 以西安里旧址建筑抢救加固工程修缮为例[J]. 砖瓦, 2023(9): 86-89.
Zheng B X, Gao W, Song Z, et al. Reinforcement method for Yushu earthquake Ruins[J]. Brick-Tile, 2023(9): 86-89. (in

Chinese)

- [10] 刘晓颖,郭青林,孙满利,等.北石窟寺表面防风化材料筛选[J].文物保护与考古科学,2022,34(5):63-71.
Liu X Y, Guo Q L, Sun M L, et al. Research on the selection and application of weathering prevention materials for Beishiku Temple[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2022, 34(5): 63-71.(in Chinese)
- [11] 刘帅,安剑华.成都武侯祠博物馆石狮的病害调查与保护修复[J].文物鉴定与鉴赏,2022(19):37-40.
Liu S, An J H. Raman analysis of the painted sculptures pigments of Wuhou temple in Chengdu[J]. Identification and Appreciation to Cultural Relics, 2022(19): 37-40.(in Chinese)
- [12] 仇文岗,王硕,刘汉龙,等.重庆老鼓楼衙署遗址强度劣化规律及渗水病害防治对策[J].土木与环境工程学报(中英文),2023,45(5):26-36.
Zhang W G, Wang S, Liu H L, et al. Strength deterioration pattern and anti-seepage measures of the Old Drum Tower Yamen site in Chongqing[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, 45(5): 26-36.(in Chinese)
- [13] 张建伟,黄小山,边汉亮,等.基于脱脂奶粉联合诱导碳酸钙沉淀技术的古建筑修复加固[J].中国科技论文,2021,16(10):1035-1039,1054.
Zhang J W, Huang X S, Bian H L, et al. Restoration and reinforcement of ancient buildings based on the combined induced calcium carbonate precipitation technology of skimmed milk powder[J]. China Sciencepaper, 2021, 16(10): 1035-1039, 1054. (in Chinese)
- [14] 吴宜峰,赵金鑫,乔云飞,等.砖石质不可移动文物本体监测/检测技术研究进展[J].防灾减灾工程学报,2022,42(3):623-637.
Wu Y F, Zhao J X, Qiao Y F, et al. A review of monitoring/detecting technology for immovable brick and stone cultural relics [J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2022, 42(3): 623-637.(in Chinese)
- [15] 徐国财.纳米复合材料[M].北京:化学工业出版社,2002.
Xu G C. Nanocomposite Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd, 2002.(in Chinese)
- [16] Huang W Z. Application of chemicals in the restoration of monuments[J]. Advanced Materials Research, 2011, 374/375/376/377: 1442-1445.
- [17] Foster G V, Barker N J. Close-up photography of archaeological objects[J]. Journal of Field Archaeology, 1996, 23(3): 369-375.
- [18] Humphreys A J B, Save-Sonderbergh T. Temples and tombs of ancient Nubia. the international rescue campaign at Abu Simbel, Philae and other sites[J]. The South African Archaeological Bulletin, 1988, 43(147): 71.
- [19] Zivaljevic-Luxor N, Pasternak H. 60th anniversary of the salvation of the temples of Abu Simbel[M]//Lecture Notes in Civil Engineering. Cham: Springer International Publishing, 2021: 1206-1215.
- [20] McCubbin S G, Hovorka A J. Visioning African lionscapes: Securing space, mobilizing capital, and fostering subjects[J]. Environment and Planning E: Nature and Space, 2020, 3(4): 1053-1073.
- [21] "World Exclusive" - Spyridon Tsagarakis in Ancient Agora of Athens and Temple of Hephaestus located in Parthenon[J]. M2 Presswire, 2020.
- [22] McDonald M, Ducharme A, Ezekowitz J, et al. Effectiveness, safety, and tolerability of sacubitril/valsartan over 3 yearsof follow-up in canadian practice: insights from the parthenon registry[J]. Canadian Journal of Cardiology 2022, 38 (10, Supplement 2), S159-S160.
- [23] Bagde M N. Characterization of failure modes and planned stabilization measures for the Ajanta caves in India[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2016, 81: 12-18.
- [24] Hockings P. The Ajanta caves[J]. Visual Anthropology, 2003, 16(1): 105-107.
- [25] 伍沙.20世纪以来柬埔寨吴哥建筑研究及保护[D].天津:天津大学,2014.
Wu S. Research and protection of Angkor architecture in Cambodia since the 20th century[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014. (in Chinese)
- [26] 吴寒筠,李灶新,肖达顺,等.广州南越国宫署遗址和“南海I号”沉船出土酱釉器产地分析[J].文博学期刊,2022(2):30-39.
Wu H Y, Li Z X, Xiao D S, et al. Analysis of the origin of the brown-black-glazed wares unearthed from the site of the Nanyue Kingdom Palace in Guangzhou and the “Nanhai No. 1” Shipwreck[J]. Journal of Archaeology and Museology, 2022(2): 30-39. (in Chinese)
- [27] 章昀.南越国宫署遗址出土的砖瓦及其生产初探[J].文博学期刊,2019(3):66-74,93.
Zhang Y. Preliminary study on the bricks and tiles unearthed from the Nanyue Kingdom Palace site and their production[J].

Journal of Archaeology and Museology, 2019(3): 66-74, 93.(in Chinese) .

- [28] 王蕙贞. 文物保护学[M]. 北京: 文物出版社, 2009.
Wang H Z. Conservation of cultural relics[M]. Beijing: Cultural Relics Press, 2009. (in Chinese)
- [29] Wu Y, Zhang B, Zhang J, et al. Weathering characteristics of white marble relics around the hall of supreme harmony (taihe dian) in the forbidden city. KSCE J Civ Eng, 2023(27): 794-804.
- [30] Liu F H, Xie C, Zhong L, et al. Analysis of influential factors for weathering of stone relics[C]//Fourth International Conference on Digital Image Processing (ICDIP 2012). Kuala Lumpur, Malaysia. SPIE, 2012: 129.
- [31] Zhang J, Huang J, Liu J, et al. Surface weathering characteristics and degree of Niche of Sakyamuni Entering Nirvana at Dazu Rock Carvings, China. Bull Eng Geol Environ 78, 3891-3899 (2019).
- [32] Wang Y, Xia Y, Zhang J S, et al. Experimental research about weathering resistance and surface deterioration of two kinds of stone cultural relics[J]. Advanced Materials Research, 2011, 250/251/252/253: 65-69.
- [33] El-Gohary M A. A holistic approach to the assessment of the groundwater destructive effects on stone decay in Edfu temple using AAS, SEM-EDX and XRD[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 75(1): 13.
- [34] Meng T H, Lu Y H, Zhao G Z, et al. A synthetic approach to weathering degree classification of stone relics case study of the Yungang Grottoes[J]. Heritage Science, 2018, 6(1): 1.
- [35] Zhang Y, Wu F S, Su M, et al. Research progress on the bioweathering and controlling of stone cultural relics[J]. Ying Yong Sheng Tai Xue Bao = the Journal of Applied Ecology, 2019, 30(11): 3980-3990.
- [36] Zou W H, Yeo S Y, Zuo X D. Multi-analytical characterization of stone relics from meili section of the ancient tea horse road in Yunnan, China[J]. Analytical Letters, 2023, 56(16): 2692-2707.
- [37] 罗莉. 岩石风化程度影响因素浅析[J]. 化工管理, 2018(28): 13-14.
Luo L. Analysis on influencing factors of rock weathering degree[J]. Chemical Enterprise Management, 2018(28): 13-14. (in Chinese)
- [38] 杨曦光. 北京大理岩石质文物风化机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
Yang X G. Study on weathering mechanism of rock cultural relics in Dali, Beijing[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016. (in Chinese)
- [39] 姜进展. 户外砖石文物的风化及保护[J]. 文博, 1986(4): 88-94.
Jiang J Z. Weathering and protection of outdoor masonry cultural relics[J]. Relics and Museology, 1986(4): 88-94.(in Chinese)
- [40] 申佳妮, 张中俭. 基于磁化率测量平遥古城古砖的烧制温度[J]. 文物保护与考古科学, 2020, 32(5): 81-85.
Shen J N, Zhang Z J. Measuring the firing temperature of ancient bricks in Pingyao ancient city based on magnetic susceptibility[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2020, 32(5): 81-85.(in Chinese)
- [41] 张中俭. 平遥古城古砖风化机理和防风化方法研究[J]. 工程地质学报, 2017, 25(3): 619-629.
Zhang Z J. Weathering mechanism and prevention methods of ancient brick in Pingyao city, Shanxi province, China[J]. Journal of Engineering Geology, 2017, 25(3): 619-629.(in Chinese)
- [42] Fan Y L, Song S L, Huang J Z, et al. Study on weathering mechanism of masonry bricks of ancient temples in Shanxi province using Dingxiang Hongfu temple masonry brick[J]. Construction and Building Materials, 2019, 222: 500-510.
- [43] Meng T H, Lu Y H, Zhao G Z, et al. A synthetic approach to weathering degree classification of stone relics case study of the Yungang Grottoes[J]. Heritage Science, 2018, 6(1): 1.
- [44] Liu F H, Xie C, Zhong L, et al. Analysis of influential factors for weathering of stone relics[C]//Fourth International Conference on Digital Image Processing (ICDIP 2012). Kuala Lumpur, Malaysia. SPIE, 2012: 8334.
- [45] 刘诗芸. 寒地砖构文物建筑的冻害研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
Liu S Y. Study on frost damage of cultural relics building with cold floor tiles[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. (in Chinese)
- [46] 王铮. 寒地石构文物建筑的冻害研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
Wang Z. Study on frost damage of stone cultural relics buildings in cold regions[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017. (in Chinese)
- [47] 李中翔, 代小琳. 宋陵石刻风化机理研究与防护对策[J]. 文物保护与考古科学, 1991, 3(1): 19-25.
Li Z X, Dai X L. Research of efflorescent mechanism of the stone carvings in Song Imperial Mausoleums and the preventive measures[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1991, 3(1): 19-25.(in Chinese)

- [48] 曾中懋. 四川地区古代石刻风化原因的研究[J]. 文物保护与考古科学, 1991, 3(2): 1-6.
Zeng Z M. A study on the cause of weathering for ancient sandstone carvings in Sichuan[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 1991, 3(2): 1-6.(in Chinese)
- [49] 金皓. 环境因素对石质文物影响研究[J]. 文物世界, 2015(4): 78-80.
Jin H. Study on the influence of environmental factors on stone cultural relics[J]. World of Antiquity, 2015(4): 78-80. (in Chinese)
- [50] 宋土顺, 王德顺, 田苗, 等. 大气环境对石质文物遗址病变机理的影响研究[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2022, 44(3): 86-93.
Song T S, Wang D H, Tian M, et al. Effect of atmospheric environment on pathological mechanism of stone cultural relic site [J]. Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 44(3): 86-93.(in Chinese)
- [51] 张秉坚, 铁景沪. 碳酸盐石质文物表面防护中的问题和新材料[J]. 石材化学, 1999(12):5-7.
Zhang B J, Tie J H. The problems and new materials in conservation of carbonate stones[J]. Stone, 1999(12): 5-7.(in Chinese)
- [52] Zhang Y, Cui D S, Bao X, et al. Exfoliation of stone cultural relics under the microclimate in the Yongling Mausoleum of the Former Shu Dynasty[J]. Heritage Science, 2022, 10(1): 155.
- [53] Semmeq A, Foucaud Y, El Yamami N, et al. Hydration of magnesite and dolomite minerals: new insights from ab initio molecular dynamics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 631: 127697.
- [54] Liritzis I, Laskaris N. Archaeological obsidian hydration dating with secondary ion mass spectrometry: current status[J]. Mediterranean Archaeology & Archaeometry, 2021, 21(3):51-67.
- [55] 张建新. 天然硬石膏水硬化及活性激发研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
Zhang J X. Study on hydration hardening and activation of natural anhydrite[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009. (in Chinese)
- [56] Li Z X, Xu K D, Peng J H, et al. Influence of the heating temperature and fineness on the hydration and mechanical property of recycled gypsum plaster[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021(1): 78-92.
- [57] Pacheco, Portilla. Mechanism of gypsum hydration[J]. Materiales de Construccion, 1991, 41(222): 27-35.
- [58] Farnsworth M. The hydration of anhydrite[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1925, 17(9): 967-970.
- [59] 黄继忠, 解廷藩, 张莉. 云冈石窟大气粉尘中无机离子的分析[J]. 文物季刊, 1997(3): 87-91.
Huang J Z, Xie T F, Zhang L. Analysis of inorganic ions in atmospheric dust of Yungang Grottoes[J]. World of Antiquity, 1997(3): 87-91.(in Chinese)
- [60] Liu F H, Xie C L, Li Z, et al. Analysis of influential factors for weathering of stone relics[P]. Digital Image Processing, 2012.
- [61] Camaiti M, Bugani S, Bernardi E, et al. Effects of atmospheric NO_x on biocalcarene coated with different conservation products[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(6): 1248-1254.
- [62] 张国军. 敦煌莫高窟北区崖体的保护加固研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2006.
Zhang G J. Study on protection and reinforcement of cliff in the north area of Dunhuang Mogao grottoes[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2006. (in Chinese)
- [63] Chopping C, Kaszuba J P. Reactivity of supercritical sulfur dioxide and carbon dioxide in a carbonate reservoir: an experimental investigation of supercritical fluid-brine-rock interactions relevant to the Madison limestone of southwest Wyoming[J]. Interpretation, 2017, 5(4): SS43-SS58.
- [64] Karaca Z, ztürk A, Ünsal T. A Comparative study on the activity of oxygenic photosynthetic consortia on marble and granite [C]//Asia-Pacific Chemical, Biological & Environmental Engineering Society (APCBEES). Proceedings of International Conference on Environmental Science and Technology, 2011.
- [65] 张永, 武发思, 苏敏, 等. 石质文物的生物风化及其防治研究进展[J]. 应用生态学报, 2019, 30(11): 3980-3990.
Zhang Y, Wu F S, Su M, et al. Research progress on the bioweathering and controlling of stone cultural relics[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(11): 3980-3990.(in Chinese)
- [66] Tesser E, Conventi A, Majerle F. Characterization of Barium hydroxide used as consolidating agent for monumental surfaces in Venice[J]. Heritage, 2022, 5(4): 3280-3297.
- [67] 冯楠. 石质文物生物风化机理及其防治对策研究[J]. 边疆考古研究, 2012(2): 465-472.
Feng N. Advance in detection methods of microbes on historic stones—a review[J]. Archaeological Research on the Frontier, 2012(2): 465-472.(in Chinese)

- [68] 和玲, 梁国正. 聚合物在文物保护中的应用进展[J]. 文博, 2003(1): 70-76.
He L, Liang G Z. The utilization of polymer for protecting cultural relics[J]. Relics and Museology, 2003(1): 70-76.(in Chinese)
- [69] 燕学锋. 石质文物风化防护的探索与实践[C]//云冈石窟研究院. 2005年云冈国际学术研讨会论文集(保护卷). 北京: 文物出版社, 2005:99-107.
Yan X L. Exploration and practice of weathering protection of stone cultural relics [C]// Yungang Grottoes Research Institute. Proceedings of the 2005 Yungang International Symposium (Protection Volume). Beijing: Cultural Relics Publishing House, 2005:99-107.
- [70] 金志强, 刘立晨. 故宫汉白玉的清洗、防护与修补(二)[J]. 石材, 2006(6): 7-16.
Jin Z Q, Liu L C. Washing, protecting and repairing the white marble in the Palace museum(II)[J]. Stone, 2006(6): 7-16. (in Chinese)
- [71] 齐扬, 周伟强, 周萍, 等. 激光清洗石质文物工艺[J]. 江汉考古, 2015(1): 112-117.
Qi Y, Zhou W Q, Zhou P, et al. Laser cleaning technology of stone cultural relics[J]. Jiangnan Archaeology, 2015(1): 112-117. (in Chinese)
- [72] Siano S, Agresti J, Cacciari I, et al. Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd: YAG lasers[J]. Applied Physics A, 2012, 106(2): 419-446.
- [73] 赵林娟, 王丽琴, 齐扬, 等. 蒸汽清洗在石质文物清洗上的研究现状[J]. 文博, 2011(6): 86-88.
Zhao L J, Wang L Q, Qi Y, et al. Research status of steam cleaning in stone cultural relics cleaning[J]. Relics and Museology, 2011(6): 86-88.(in Chinese)
- [74] Li Y. Study on the weathering mechanism and protection technology of stone archives[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 490: 062032.
- [75] Yan C, Jing Y. A brief introduction of the protective agent for the surface of stone cultural relics[C]//Singapore Management and Sports Science Institute, Singapore, Information Engineering Research Institute, USA. Proceedings of 2017 4th International Conference on Materials Science and Mechanical Engineering (ICMSME 2017 V2). Singapore Management and Sports Science Institute, 2017:51-56.
- [76] Engineering C O D W Y, Technology A S O U S, Mianyang, et al. The advancement of conservation of earthen architecture in China Moist Areas[C]//IEEE Beijing Section, Southwest University of Science and Technology, Department of Earth Science of National Natural Science Foundation of China, Chinese Nuclear Society, Chinese Society for Mineralogy and Geochemistry. Proceedings of 2011 IEEE International Conference on Waste Recycling, Ecology and Environment(ICWREE 2011). Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2011:4.
- [77] 沐蕊. 几种胶粘剂在石质文物修复中的应用[J]. 文物修复与研究, 1995(00):132-136.
Mu R. Application of several kinds of adhesives in the restoration of stone cultural relics[J]. Restoration and research of cultural relics, 1995(00):132-136.
- [78] 刘汉龙, 张涵, 叶琳, 等. 出土破损陶器文物活性生物泥粘接修复技术[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2023, 45(1): 225-226.
Liu H L, Zhang H, Ye L, et al. Repair of unearthened damaged pottery relics using biocementation[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, 45(1): 225-226.(in Chinese)
- [79] 刘汉龙, 韩绍康, 陈卉丽, 等. 潮湿环境砂岩质石窟岩体微生物加固补配修复方法[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(6): 219-220.
Liu H L, Han S K, Chen H L, et al. Microbial reinforcement and repair method of sandstone grottoes in humid environment[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(6): 219-220.(in Chinese)
- [80] 杨钻, 程晓辉. 劣化古建砖石砌体的微生物注浆加固试验研究[J]. 工业建筑, 2015, 45(7): 48-53.
Yang Z, Cheng X H. Experimental study of deteriorated historic masonry structures reinforced by microbial grouting method [J]. Industrial Construction, 2015, 45(7): 48-53.(in Chinese)
- [81] 谭谦. 微生物用于石质文物破损修复的试验研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
Tan Q. Experimental study on the application of microorganisms in the repair of damaged stone cultural relics[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017. (in Chinese)
- [82] 刘强. 基于生物矿化的石质文物仿生保护[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
Liu Q. Biomimetic protection of stone cultural relics based on biomineralization[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. (in Chinese)

- [83] Zhu W K, Mu T, Zhang Y K, et al. Coating of microbially produced calcium carbonate onto stone materials[J]. *Science China Technological Sciences*, 2015, 58(2): 266-272.
- [84] 张文静. 嗜冷碳酸钙矿化菌对石质文物表面的模拟修复[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
Zhang W J. Simulated restoration of the surface of stone cultural relics by psychrophilic calcium carbonate mineralization bacteria[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [85] Liu S Y, Yu J, Peng X Q, et al. Preliminary study on repairing tabia cracks by using microbially induced carbonate precipitation [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 248: 118611.
- [86] 杨阳, 刘汉龙, 张良帅, 等. 不可移动石质文物岩石理化性质研究: 以重庆市石佛寺遗址摩崖造像区为例[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2023, 45(3): 1-8.
Yang Y, Liu H L, Zhang L S, et al. Physicochemical properties of immovable stone relics: a case study of moya statue area of shifosi site in Chongqing[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2023, 45(3): 1-8.(in Chinese)
- [87] Gauri K L. Decay and preservation of stone in modern environments[J]. *Environmental Geology and Water Sciences*, 1990, 15 (1): 45-54.
- [88] Asryan A. Revealing the 12th-14th century hidden architectural monuments of Armenia: the case of neghuts monastery[C]// *Proceedings of the 4th International Conference on Architecture: Heritage, Traditions and Innovations (AHTI 2022)*. February 24-25, 2022. (China)Online. Amsterdam: Athena International Publishing B.V., 2023.
- [89] Laurie A P, Rankin C. The preservation of decaying stone[J]. *Scientific American*, 1918, 86(2236supp): 302-304.
- [90] 邵高峰. 环保型石质文物防风化剂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
Shao G F. Study on preparation and properties of environment-friendly weathering agent for stone cultural relics[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007. (in Chinese)
- [91] 张遥, 尹华, 郭宏. 前蜀永陵地宫石质文物制作材料与工艺研究[J]. *中国文物科学研究*, 2022(2): 52-58.
Zhang Y, Yin H, Guo H. The origin of Leshan great Buddha sandstone in Sichuan province[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2022(2): 52-58.(in Chinese)
- [92] López-Arce P, Zornoza-Indart A, Gomez-Villalba L, et al. Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: influence of firing temperature on salt crystallization decay[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(10): 2031-2042.
- [93] Simsek Franci G. Handheld X-ray fluorescence (XRF) versus wavelength dispersive XRF: characterization of Chinese blue-and-white porcelain sherds using handheld and laboratory-type XRF instruments[J]. *Applied Spectroscopy*, 2020, 74(3): 314-322.
- [94] Geng H, Zhang S J, Zhi J H, et al. Acid solution decreases the compressional wave velocity of sandstone from the Yungang Grottoes, Datong, China[J]. *Heritage Science*, 2019, 7(1): 4.
- [95] Wang Y C, Shao M S, Zhang J K, et al. Quantitative evaluation of alteration and exfoliation in Jurassic sandstone, Chongqing Danzishi rock carvings, China[J]. *Engineering Geology*, 2021, 292: 106277.
- [96] 赵勇, 曾昭发, 李静, 等. 地球物理探测技术在石窟寺裂隙渗流中的应用现状及展望[J]. *地球物理学进展*, 2022, 37(2): 928-937.
Zhao Y, Zeng Z F, Li J, et al. Application status and prospect of geophysical detection technology in fracture seepage of grottoes [J]. *Progress in Geophysics*, 2022, 37(2): 928-937.(in Chinese)
- [97] Chen X, Qi X B, Xu Z Y. Determination of weathered degree and mechanical properties of stone relics with ultrasonic CT: a case study of an ancient stone bridge in China[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2020, 42: 131-138.
- [98] 孙进忠, 陈祥, 袁加贝, 等. 石质文物风化程度超声波检测方法探讨[J]. *科技导报*, 2006, 24(8): 19-24.
Sun J Z, Chen X, Yuan J B, et al. Test methods for detecting weathering degrees of stone cultural relics[J]. *Science & Technology Review*, 2006, 24(8): 19-24.(in Chinese)
- [99] 魏嘉呈, 刘俊岩, 何林, 等. 红外热成像无损检测技术研究发展现状[J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2020, 25(2): 64-72.
Wei J C, Liu J Y, He L, et al. Recent progress in infrared thermal imaging nondestructive testing technology[J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2020, 25(2): 64-72.(in Chinese)
- [100] Qu Z, Jiang P, Zhang W X. Development and application of infrared thermography non-destructive testing techniques[J]. *Sensors*, 2020, 20(14): 3851.